

UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1917-1918.

N° 2.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE

SUR LA

DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE

(DIMÉTHYLAMINOPENTÈNE-1.4).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie,

Présentée et soutenue le décembre 1917.

PAR

M. ÉMILE LUCE,

Pharmacien de 1^{re} classe (Lauréat de l'École supérieure de Paris),
Licencié ès Sciences, Ex-Interne des Hôpitaux,
Préparateur à l'École de Pharmacie de Paris,
Chimiste au Laboratoire central d'Études et d'Analyses
des produits hygiéniques et médicamenteux.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
 DELÉPINE, *Professeur.*
 VALEUR, *Agrégé.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1917



UNIVERSITÉ DE PARIS.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1917-1918.

N° 2.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE

SUR LA

DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE

(DIMÉTHYLAMINOPENTÈNE-1.4).

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie,

Présentée et soutenue le décembre 1917.

PAR

M. ÉMILE LUCE,

Pharmacien de 1^{re} classe (Lauréat de l'École supérieure de Paris),
Licencié ès Sciences, Ex-Interne des Hôpitaux,
Préparateur à l'École de Pharmacie de Paris,
Chimiste au Laboratoire central d'Études et d'Analyses
des produits hygiéniques et médicamenteux.

JURY : { MM. BÉHAL, *Président.*
 DELÉPINE, *Professeur.*
 VALEUR, *Agrégé.*

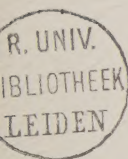
PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1917



PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATION.

MM. H. GAUTIER, Directeur, *, U I.
BOURQUELOT, Assesseur, *, U I.
G. DURSANT, Secrétaire, U I.

PROFESSEURS.

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, U I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, U I.	Chimie analytique.
BOURQUELOT, *, U I.	Pharmacie galénique.
H. GAUTIER, *, U I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, U I.	Cryptogamie.
BÉHAL, O. *, U I.	Chimie organique.
PERROT, *, U I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, U I.	Zoologie.
BERTHELOT, U I.	Physique.
GRIMBERT, *, U I.	Chimie biologique.
N.	Pharmacie chimique.
LEBEAU, *, U I.	Toxicologie.
DELÉPINE, *, U I.	Hydrologie et Hygiène.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, U I.

Professeur honoraire : M. BOUCHARDAT, O. *, U I.

CHARGÉS DE COURS.

M. GUERBET, U I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, U I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. GUERBET, U I.	MM. DAMIENS	MM. GORIS, U I.
VALEUR, *, U I.	TASSILLY, U I.	LAUNOY.
BOUGAULT, U I.	GUÉRIN, U I.	HÉRISSEY, U I.
SOMMELET, U I.	LUTZ, U I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. DEFACQZ, U I.	Chimie générale.
COUSIN, U I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, U A.	Micrographie.
MOURLOT, U I.	Physique.
BARTHELAT, *, U I.	Microbiologie.
JAVILLIER, U I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, U I.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, U I.

A

M. LE PROFESSEUR CHARLES MOUREU,

MEMBRE DE L'INSTITUT, PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Respectueux hommage.

A

M. LE PROFESSEUR AUGUSTE BÉHAL,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Respectueux hommage.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550416_0072

A

M. LE PROFESSEUR AMAND VALEUR,

PROFESSEUR AGRÉGÉ A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Témoignage de profonde reconnaissance.

THÈSE.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLENE

SUR LA

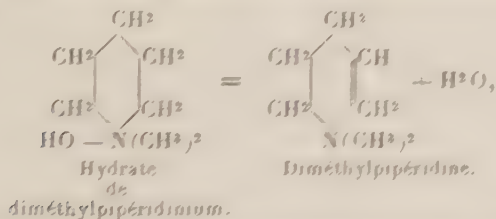
DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE

(DIMETHYLAMINO-PENTÈNE-1.4).

INTRODUCTION.

En appliquant à la pipéridine $C_6H_{11}N$ sa méthode de dégradation par méthylations successives, Hofmann ⁽¹⁾ obtint intermédiairement une base $C_7H^{12}N$ qu'il nomma diméthylpipéridine, et, finalement, un carbure non saturé C_5H^8 , le pipérylene.

Les travaux de Ladenburg ⁽²⁾ et de Merling ⁽³⁾ permirent d'interpréter les réactions de la manière suivante :

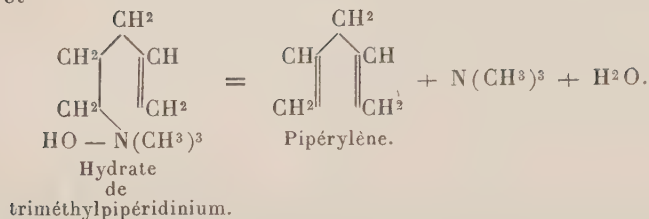


⁽¹⁾ HOFMANN, *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 659.

⁽²⁾ LADENBURG, *D. ch. G.*, t. XVI, 1883, p. 2657.

⁽³⁾ MERLING, *D. ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 2628; *Lieb. Annal.*, t. CCLXIV, 1891, p. 310.

et



Dans la suite, Thiele ⁽¹⁾, ayant constaté la formation d'acide acétique et d'acide formique par oxydation du pipérylène au moyen du permanganate de potassium, proposa de représenter ce carbure par la formule suivante ⁽²⁾ :



Le résultat obtenu par Thiele remettait en question la formule de structure de la diméthylpipéridine. En effet, la migration de la double liaison pouvait se produire déjà au cours de la décomposition de l'hydrate de diméthylpipéridinium ⁽³⁾, de sorte que la diméthylpipéridine pouvait être ou le diméthylamino-1-pentène-4



⁽¹⁾ THIELE, *Lieb. Annal.*, t. CCCXIX, 1901, p. 226.

⁽²⁾ D'après cette formule, l'oxydation devrait fournir les acides formique, acétique et oxalique; la présence de ce dernier acide n'a pu être établie.

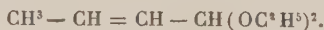
⁽³⁾ Harries et Düvel (*Lieb. Annal.*, t. CCCCX, 1915, p. 67), ont observé une migration de cet ordre dans la décomposition du diéthylacétal du méthylhydrate de l'aldéhyde diméthylaminobutyrique



qui fournit non pas le diéthylacétal du buténal-3 attendu,



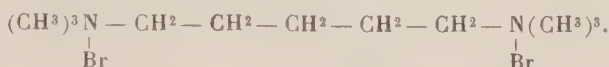
mais bien son isomère



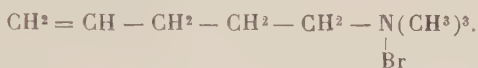
ou le diméthylamino-1-pentène-3



Les travaux récents de Harries et Düvel⁽¹⁾ ont tranché la question en faveur de la première de ces formules. Ces auteurs ont réalisé la synthèse de la diméthylpipéridine en faisant agir la triméthylamine sur le dibromopentane-1.5. Il se forme dans cette action, outre le dibromure d'ammonium bisquaternaire attendu,

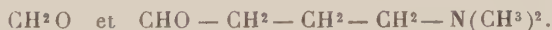


un bromure non saturé,



Les hydrates d'ammoniums correspondant à ces bromures, décomposés par la chaleur, fournissent tous deux la des-diméthylpipéridine.

Cette synthèse, quel que soit son intérêt, n'établit pas absolument la place occupée par la double liaison dans la diméthylpipéridine. Aussi, Harries et Düvel ont-ils complété la démonstration en scindant la base par l'ozone. On sait depuis les travaux de Harries que l'action successive de l'ozone et de l'eau sépare les molécules éthyléniques en plusieurs tronçons, la section s'opérant toujours entre les atomes de carbone portant initialement les doubles liaisons. En soumettant à l'action de ce réactif la diméthylpipéridine, Harries et Düvel obtinrent les aldéhydes formique et δ-diméthylaminobutyrique



Ce résultat est en plein accord avec l'ancienne formule

(¹) HARRIES et DÜVEL, *Lieb. Annal.*, t. CCCCX, 1915, p. 17, 54 et suiv.

de Ladenburg et de Merling qui fait de la diméthylpipéridine le diméthylamino-1-pentène-4



Si, au contraire, la diméthylpipéridine avait répondu à la formule d'un diméthylamino-1-pentène-3



elle se fût scindée par l'action de l'ozone en donnant de l'éthanal et de l'aldéhyde diméthylaminopropionique

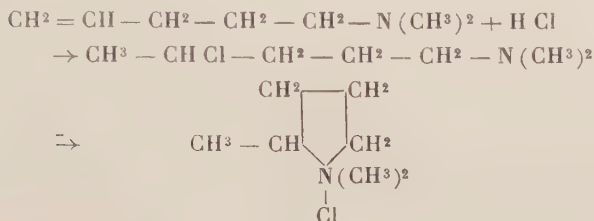


Ainsi donc, la double liaison dans la diméthylpipéridine est bien située entre les atomes de carbone 4 et 5. Bien plus, *elle est remarquablement stable*. Harries et Düvel (¹) ont, en effet, essayé en vain de transformer la base en 1,3-diméthylaminopentène par l'action de l'amyolate de sodium en solution dans l'alcool amylique bouillant. Nous verrons au cours de ce travail que ce déplacement de la double liaison peut cependant s'obtenir aisément par une autre voie.

Le nom de *diméthylpipéridine* fut donné par Hofmann pour marquer que cette base se rattachait expérimentalement à la pipéridine. Ce nom fut conservé par les autres expérimentateurs. Toutefois, pour éviter les confusions auxquelles peut prêter cette terminologie, appliquée dans ce cas et dans d'autres analogues, Willstätter proposa de faire précéder les noms des bases obtenues dans ces réactions de dégradation du préfixe *des*. Ce mode de nomenclature a l'avantage de rappeler la filiation des produits. Cela a d'autant plus d'intérêt, qu'à partir de ces bases non saturées à chaînes ouvertes, il est possible par certaines réactions de revenir à une chaîne hétérocyclique identique ou non à celle dont ils sont issus.

(¹) HARRIES et DÜVEL, *loc. cit.*, p. 69.

Parmi ces réactions de cyclisation, celle que produit l'acide chlorhydrique a été élucidée la première. Merling ⁽¹⁾ montra, en effet, que cet acide se fixe sur la double liaison de la diméthylpipéridine, en donnant un produit d'addition qui se cyclise en chlorométhylate de diméthylpyrrolidine :



Il importe d'observer que cette réaction se fait à température relativement élevée. Elle a été en effet réalisée par Merling ⁽²⁾ en faisant passer un fort courant d'acide chlorhydrique dans du chlorhydrate de diméthylpipéridine chauffé à 200°-210°. Il en résulte que l'explication précédente est purement théorique, car le chlorométhylate transitoirement formé n'a pas été isolé. Il se trouve décomposé dès sa formation en chlorure de méthyle et N-méthyl- α -méthylpyrrolidine qui s'unit à l'acide chlorhydrique.

MM. Moureu et Valeur ⁽³⁾ ont étudié avec soin les conditions dans lesquelles l' α -méthylspartéine, base non saturée issue de la rupture d'un noyau pipéridique, se cyclise en composés pyrrolidiques. Ils ont effectué très aisément cette transformation par les acides sulfurique et iodhydrique étendus; ce dernier acide la réalise déjà dès

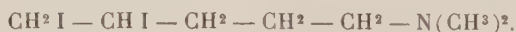
⁽¹⁾ MERLING, *Lieb. Ann.*, t. 264, 1891, p. 310.

⁽²⁾ MERLING, *loc. cit.*, p. 321.

⁽³⁾ Ch. MOUREU et A. VALEUR, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 686, 693. — A. VALEUR, *Ibid.*, t. V, 1909, p. 31.

la température ordinaire. M. A. Valeur a également réalisé dans des expériences non encore publiées une cyclisation de même ordre en faisant agir l'acide hypochloreux sur l' α -méthylspartéine. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer ces divers modes de cyclisation à la des-diméthylpipéridine, base la plus simple du groupe après la des-diméthylpyrrolidine. Nos essais qui sont décrits dans la première Partie de notre travail, ne nous ont conduit qu'à des résultats négatifs. La des-diméthylpipéridine bien que de constitution plus simple montre donc infiniment moins de tendance à la cyclisation que la des- α -méthylspartéine, tout au moins vis-à-vis des acides iodhydrique, sulfurique et hypochloreux.

Par contre, on observe même facilité de cyclisation chez l'une et l'autre bases sous l'influence des halogènes. Les cyclisations dues aux halogènes présentent un intérêt particulier, car elles s'effectuent très aisément à la température ordinaire. Ladenburg (1) obtint par l'action de l'iode sur la diméthylpipéridine un iodure auquel il attribuait la formule



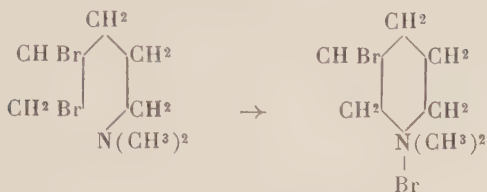
Merling (2), en fixant le brome sur la base, prépara un composé qu'il reconnut être un bromure d'ammonium quaternaire bromé. Howard et Roser (3) donnèrent de cette réaction l'explication suivante vérifiée par Merling : Dans l'action du brome sur la diméthylpipéridine il y a d'abord addition de 2 atomes d'halogène à la double liaison, puis le dibromure se transforme en bromomé-

(1) LADENBURG., *Lieb. Annal.* t. 247, 1888, p. 58, 61.

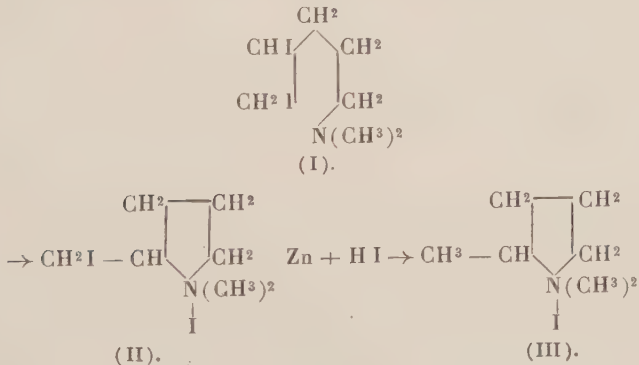
(2) MERLING, *D. ch. G.*, t. XVII, 1884, p. 2139, et t. XIX, 1886, p. 2628.

(3) HOWARD et ROSER, *D. ch. G.*, t. XIX, 1886, p. 1601.

thylate de N-méthylbromopipéridine :



Cette interprétation n'est pas complètement exacte. La cyclisation ne régénère point le noyau pipéridique, mais donne naissance à une nouvelle chaîne fermée de nature pyrrolidique, comme l'a montré plus tard R.-W. Willstätter ⁽¹⁾. Cet auteur a établi que le produit de l'action de l'iode sur la diméthylpipéridine, soumis à la réduction par la poudre de zinc et l'acide iodhydrique au-dessous de 0°, se transforme quantitativement en iodure de diméthyl- α -méthylpyrrolidine-ammonium (III). Dès lors, la réaction doit être représentée de la manière suivante :

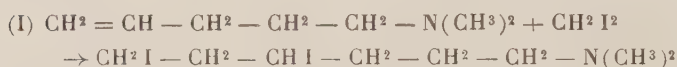


La formation d'iodure de diméthyl- α -iodométhylpyrrolidine-ammonium (II) se fait avec la plus grande facilité. Il suffit d'ajouter une solution alcoolique d'iode à

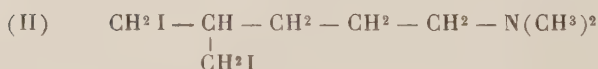
(1) R.-W. WILLSTÄTTER, *D. ch. G.*, t. XXXIII, 1900, p. 365.

une solution de diméthylpipéridine dans l'alcool; l'iodure d'ammonium quaternaire se précipite immédiatement sans qu'on puisse saisir expérimentalement la formation du produit normal (I) résultant de la saturation de la double liaison par l'iode.

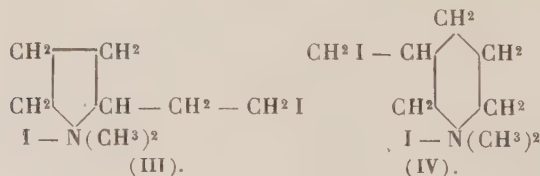
L'extrême facilité avec laquelle s'opère cette réaction nous a fait penser qu'une condensation analogue pouvait intervenir quand on unit l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine. Dans cette hypothèse, la cyclisation pouvait se réaliser de deux façons différentes suivant le mode de fixation de l'iodure de méthylène sur la double liaison. On pouvait avoir en effet les deux réactions suivantes :



et



Les composés (I) et (II) donneraient naissance l'un et l'autre par cyclisation à des chaînes fermées, l'une pyrrolidique (formule III), l'autre pipéridique (formule IV) :



On pouvait espérer trancher aisément entre ces deux formules en soumettant à la réduction le produit obtenu. Les formules (III) et (IV) devaient en effet conduire respectivement, par transformation du groupe $\text{CH}^2 \text{I}$ en CH^3 , à l'iodométhylate de N-méthyl- α -éthylpyrrolidine et à l'iodométhylate de N-méthyl- β -pipécoline.

Ladenburg ⁽¹⁾ a montré que l'iodure de méthylène se fixe sur la diméthylpipéridine, en donnant un produit d'addition de composition $C^8H^{17}NI^2$ dont il se borne à mentionner qu'il fond sous l'eau, et ne cède à l'oxyde d'argent qu'une partie de son iode.

Nous avons reproduit très aisément le composé de Ladenburg en faisant réagir à la température ordinaire l'iodure de méthylène en léger excès sur la base. Nous avons ainsi obtenu un produit de composition $C^8H^{17}NI^2$ fusible à 163° en se décomposant. Ce corps ne cède au nitrate d'argent que la moitié de son iode. Traité par l'oxyde d'argent humide, il fournit une solution alcaline qui le régénère par addition d'iodure de potassium. *Le produit est donc un iodure d'ammonium quaternaire.*

Il restait à vérifier qu'il possédait un noyau pyrrolidique ou pipéridique. Dans ce but, nous avons tenté de remplacer par un atome d'hydrogène l'atome d'iode que nous supposions engagé dans un groupe CH^2I . R.-W. Willstätter ⁽²⁾ a effectué un remplacement de cet ordre en soumettant à l'action du zinc et de l'acide iodhydrique, au-dessous de 0° , l'iodure de N-diméthyl- α -iodométhylpyrrolidine ammonium. De même M. A. Valeur ⁽³⁾ a pu passer de la diiodo- α -méthylspartéine à l'iodométhylate d'isospartéine par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore.

En faisant réagir ce dernier réactif sur le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine, nous n'avons point constaté d'élimination d'iode, mais bien une fixation d'acide iodhydrique. *Il se forme ainsi un composé triodé* $C^8H^{18}NI^3$ fusible à $136^\circ, 5-137^\circ, 5$ en se décomposant. La formation de ce composé

(1) LADENBURG, *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 1347.

(2) WILLSTÄTTER, *D. ch. G.*, t. XXXIII, 1900, p. 375.

(3) A. VALEUR, *Bull. Soc. ch.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 35, 44.

indique qu'il ne s'est pas produit de cyclisation, puisque la double liaison de la diméthylpipéridine persiste après l'action de l'iodure de méthylène. Il en résulte que celui-ci se fixe sur l'atome d'azote à la manière de l'iodure de méthyle en donnant le composé



Le dérivé triiodé, fusible à 136°, 5-137°, 5, résulte de la fixation de l'acide iodhydrique à la double liaison

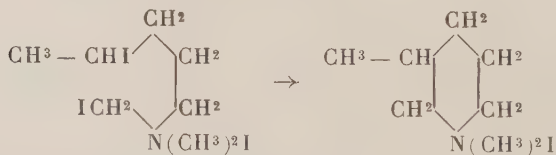


Ce composé cède 2 atomes d'iode au nitrate d'argent. Traité par un excès d'oxyde d'argent humide il fournit une solution alcaline d'hydrate d'ammonium quaternaire qui, après concentration et addition d'iodure de potassium, laisse précipiter un *composé diiodé*, $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{NI}_2$, fusible à 143°-144°. Ce dérivé, isomère du produit d'addition de l'iodure de méthylène à la diméthylpipéridine, répond suivant toute vraisemblance à la structure suivante :



et ne diffère du produit primitif que par la position de la double liaison.

Si l'on considère la formule du dérivé triiodé, on voit que l'enlèvement des deux atomes d'iode appartenant respectivement aux groupes CHI et CH_2I doit permettre la reconstitution du noyau pipéridique



On devrait ainsi obtenir l'iodométhylate de N-méthyl-β-pipécoline. Ce corps a déjà été préparé par Ladenburg

et Heseziel ⁽¹⁾, puis par Merling ⁽²⁾. Son point de fusion serait, d'après les premiers auteurs, 191°-192°, 5, et, d'après Merling, 196°-197°. Malgré cette divergence dans les points de fusion, l'identification du produit de la réaction n'aurait vraisemblablement pas présenté de difficulté.

Là encore, l'expérience n'a point vérifié nos prévisions. En faisant agir sur le composé triiodé le zinc, en présence d'alcool ou en milieu acétique étendu, on enlève bien 2 atomes d'iode, mais sans qu'une cyclisation s'ensuive. On obtient un mélange où prédomine *l'iodométhylate de diméthylamylamine normale*

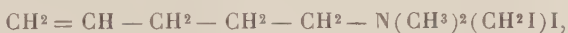


Cet iodométhylate a été préparé synthétiquement par nous en vue de cette comparaison. Outre cet iodométhylate, il semble se former également le produit non saturé



car l'hydrate d'ammonium préparé à l'aide du produit de la réaction réduit à froid le permanganate de potassium en solution sulfurique, alors que l'hydrate d'ammonium dérivé du produit synthétique est sans action sur ce réactif.

Ce résultat nous a incité à étudier l'action du même mélange réducteur, acide acétique et zinc, sur l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine



et son isomère fusible à 143°-144°



Avec ces deux composés, la réaction essentielle con-

(¹) LADENBURG et HESEKIEL, *Lieb. Annal.*, t. 247, 1888, p. 69.

(²) MERLING, *Lieb. Annal.*, t. 278, 1893, p. 5.

siste dans la réduction du groupe CH^2I en CH^3 ⁽¹⁾. La double liaison est conservée. Toutefois la réduction s'accompagne partiellement de la migration de la fonction éthylénique. On obtient, en effet, à côté du produit normal attendu, une certaine quantité d'un isomère. *Dans les produits de réduction de l'iodure d'iodométhyl-diméthylpentène ammonium-1.4 nous avons caractérisé à l'état de chloraurate pur le produit normal attendu, c'est-à-dire l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine*



Cependant, comme l'iodométhylate provenant de la réduction ne fond pas rigoureusement au même point que le produit préparé à partir de la diméthylpipéridine, il y a lieu de penser qu'il est mélangé de l'isomère



D'autre part, avec *l'iodure d'iodométhyl-diméthylpentène ammonium-1.3*, nous avons obtenu un mélange d'iodométhylates de composition $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{NI}$ fondant mal entre 189° et 210° . Ce mélange a été transformé en chloraurates qu'un fractionnement a séparés en deux sels fondant respectivement à 89° - 91° et à 116° en se décomposant, et possédant une teneur en or en accord avec la formule $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{NCl}$, AuCl^3 . Ces deux sels diffèrent à la fois des chloraurates des chlorométhylates de diméthylamine et de des-diméthylpipéridine.

L'un d'entre eux répond évidemment à la formule du

(1) La facile réduction du groupe CH^2I en CH^3 paraît être d'ordre général. Nous avons vérifié ce fait sur la combinaison de l'iodure de méthylène avec la triméthylamine, amine tertiaire la plus simple. En faisant agir le zinc et l'acide acétique sur l'iodure de méthylène triméthylamine (CH^2I) $\text{N}(\text{CH}^3)^3\text{I}$, nous avons obtenu l'iodure de tétraméthylammonium $\text{N}(\text{CH}^3)^4\text{I}$ à l'état de pureté avec des rendements dépassant 75 pour 100.

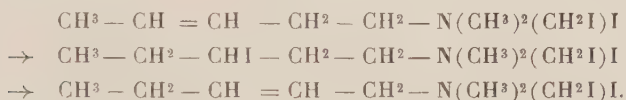
produit normal attendu :



L'autre est vraisemblablement un isomère résultant du déplacement de la double liaison :



On peut expliquer la formation de ce composé de la manière suivante. Au cours de la réduction par le zinc et l'acide acétique, le milieu dans lequel se produit la réaction contient de l'iodure de zinc qui, en présence d'acide acétique, donne lieu à un équilibre avec formation d'acide iodhydrique. Cet acide se fixe sur la double liaison sur les atomes de carbone 3 et 4, puis se détache en créant de nouveau une double liaison entre les atomes 2 et 3 :



Ensuite la réduction du groupe CH^2I en CH^3 intervient.

Ces faciles déplacements de la double liaison sous l'influence de l'acide iodhydrique méritent d'être notés. En effet, nous avons mentionné plus haut que la diméthylpipéridine ne se cyclise pas par l'acide iodhydrique; elle n'a donc point de tendance à fixer cet acide. D'autre part, si elle absorbe aisément les halogènes, pour donner des dérivés d'addition qui se cyclisent aussitôt, par contre, dès que, l'azote passant à l'état pentavalent, la cyclisation est devenue impossible, la propriété de fixer les halogènes disparaît.

C'est ainsi que nous avons observé que l'*iodométhylate de diméthylpipéridine ne fixe pas le brome à froid*.

Enfin, nous avons indiqué plus haut que Harries et Düvel (1) n'ont pu obtenir le déplacement de la double

(1) HARRIER et DÜVEL, *loc. cit.*, p. 69.

liaison de la diméthylpipéridine par l'action de l'amylate de sodium en solution amylique bouillante. La fixation préalable de l'iodure de méthylène sur la diméthylpipéridine favorise donc singulièrement l'aptitude à fixer l'acide iodhydrique, et, par suite, les migrations de la double liaison.

En somme, l'idée théorique qui nous avait guidé dans ce travail ne s'est pas trouvée vérifiée par l'expérience. Néanmoins, nous avons pu, au cours de nos recherches, observer quelques faits qui nous ont paru présenter un certain intérêt.

Avant de les exposer en détail, nous tenons à remercier ici les maîtres auprès desquels nous avons travaillé : MM. les professeurs Ch. Moureu et A. Béhal dans les laboratoires desquels nous avons eu l'honneur d'être admis, et qui ne nous ont ménagé ni les conseils, ni les encouragements, et M. le professeur agrégé A. Valeur, près duquel nous avons longtemps travaillé, et qui a bien voulu nous associer à ses recherches et nous guider dans ce travail avec une entière et constante bienveillance. Que ces maîtres veuillent bien trouver ici le témoignage de notre profonde et sincère reconnaissance.

Nous exposerons notre travail dans l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE : *Préparation de la des-diméthylpipéridine et essais de cyclisation de cette base.*

DEUXIÈME PARTIE : *Action de l'iodure de méthylène sur la des-diméthylpipéridine.*

TROISIÈME PARTIE : *Réduction des iodures d'iodométhyl — pentène-ammonium-1.3 et 1.4, et — iodopentane-ammonium-1.4.*



PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DE LA DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE ET ESSAIS DE CYCLISATION DE CETTE BASE.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE LA DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE (DIMETHYLAMINO-PENTÈNE-1.4).

Hofmann ⁽¹⁾ a obtenu la diméthylpipéridine en faisant agir un excès d'iodure de méthyle sur une solution alcoolique de pipéridine en présence d'un alcali. Il purifiait par cristallisation dans l'alcool absolu l'iodure d'ammonium quaternaire précipité, et, après action de l'oxyde d'argent, il décomposait par distillation l'hydrate d'ammonium quaternaire. Ladenburg ⁽²⁾ a d'abord suivi cette méthode en simplifiant le mode opératoire : il recueillait le dépôt cristallin, le mélangeait à du carbonate de soude sec, et, par distillation sèche du mélange, il obtenait avec 70 pour 100 de rendement, dit-il, la diméthylpipéridine, passant entièrement à 116°-118°.

Plus tard, cet auteur ⁽³⁾ prépara cette base en chauffant, pendant 10 heures en tube scellé à 250°, du chlorhydrate de pipéridine avec un excès d'alcool méthylique absolu.

⁽¹⁾ HOFMANN, *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 661.

⁽²⁾ LADENBURG, *Lieb. Annal.*, t. 247, 1888, p. 56.

⁽³⁾ LADENBURG, MUGDAN et BRZOSTOVICZ, *Lieb. Ann.*, t. 279, 1894, p. 351.

Il se forme dans cette réaction du chlorure de diméthylpipéridinium avec 65 pour 100 de rendement, et, à côté, de la méthylpipéridine à l'état de chlorhydrate et du chlorure de méthyle. Après enlèvement de la méthylpipéridine par la soude et distillation, la liqueur, neutralisée par l'acide chlorhydrique, était évaporée à sec. Le résidu, traité par l'alcool, donnait le chlorure de diméthylpipéridinium pur qui, transformé par l'oxyde d'argent en hydrate d'ammonium quaternaire, conduisait à la diméthylpipéridine.

Nous avons suivi la méthode d'Hofmann en cherchant à avoir le meilleur rendement possible, la pipéridine étant une matière première rare et coûteuse. C'est pourquoi nous décrivons en détail notre mode opératoire. La préparation de la des-diméthylpipéridine comporte donc deux opérations distinctes :

1° *Obtention de l'iodure de diméthylpipéridinium pur ;*

2° *Décomposition de l'hydrate d'ammonium correspondant.*

Préparation de l'iodure de diméthylpipéridinium pur.

100^g de pipéridine, dissous dans 200^g d'alcool à 95°, sont mélangés avec 156^g de potasse caustique, en solution dans 780^g d'alcool à 95° dans un ballon plongé dans l'eau froide. Au moyen d'un tube à brome, on fait écouler goutte à goutte 418^g d'iodure de méthyle (2^{mol}, 5). On observe bientôt un notable dégagement de chaleur et l'apparition de cristaux à chaque addition d'iodure de méthyle. Le dépôt cristallin, essoré le lendemain, pèse 350^g. La suite de l'opération comporte alors les traitements successifs du produit cristallisé et de la liqueur mère.

α. *Traitement des cristaux.* — Ceux-ci sont incolores,

très solubles dans l'eau, et laissent un résidu minéral par calcination qui présente les caractères des sels de potassium. Le produit est un mélange d'iodure de diméthylpipéridinium et d'iodure de potassium qui répond à la composition $5C^7H^{16}NI + 4KI$ d'après l'analyse.

Analyse. — Substance, 0^g,3114; AgI, 0^g,3529.

		Calculé pour
	Trouvé.	$5C^7H^{16}NI + 4KI$.
Iode pour 100.....	61,25	61,15

On sépare facilement les deux sels par des traitements méthodiques par l'alcool méthylique bouillant : l'iodure de potassium est peu soluble, même à chaud, dans ce solvant, tandis que l'iodométhylate s'y dissout en totalité.

On a donc traité le mélange cristallisé des deux iodures par 350^{cm³} d'alcool méthylique à l'ébullition, durant une demi-heure, en se servant d'un appareil à reflux. On a décanté la solution alcoolique bouillante et soumis le résidu à un traitement identique avec 175^{cm³} d'alcool méthylique bouillant. Il restait finalement un résidu d'iodure de potassium pur qui pesait 152^g.

Les liqueurs méthyliques réunies, ayant laissé déposer à froid 15^g d'un mélange d'iodure de potassium et d'iodure d'ammonium quaternaire, contenant 57,15 pour 100 d'iode, on a filtré, puis concentré la solution alcoolique jusqu'à moitié de son volume. Pendant cette concentration, il s'est déposé encore 26^g d'iodure de potassium sensiblement pur. On a filtré la liqueur alcoolique chaude, puis évaporé celle-ci jusqu'à sec. Le résidu, qui pesait 151^g, était constitué par de l'iodure organique mélangé d'une petite quantité d'iodure minéral.

Les produits organiques impurs réunis

$$(151^g + 15^g = 166^g)$$

ont été dissous au bain-marie bouillant dans 80^{cm³} d'eau

distillée, et, après refroidissement, on a essoré 69^g de belles aiguilles d'iodure de diméthylpipéridinium pur, ne laissant aucun résidu minéral par calcination. Pour retirer la grande quantité de ce corps resté dans les eaux mères, nous avons utilisé l'insolubilité bien connue des iodométhylates en liqueur fortement alcaline. Après addition aux eaux mères de 80^{cm³} de lessive de soude à 33 pour 100, et repos de 12 heures, nous avons essoré sur amiante 45^g d'iodure de diméthylpipéridinium très légèrement souillé d'alcali.

Ce composé, déjà obtenu par Cahours, Hofmann, Ladenburg ⁽¹⁾, se présente sous forme de grosses aiguilles prismatiques, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, très peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther. Les auteurs précités n'ont pas indiqué de point de fusion; Wedekind et Oechslen ⁽²⁾ ont signalé que ce corps se décompose à 334°; nous avons observé un point de décomposition sans fusion préalable, sensiblement voisin : 337° (au bloc Maquenne). L'iode y fut facilement dosé par la méthode volumétrique de Charpentier et Volhardt.

Analyse. — Substance, 0^g,5157; NO³Ag $\frac{N}{10}$ consommé, 60^{cm³} — 38^{cm³},6 = 21^{cm³},4.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁶ N ¹ I.
Iode pour 100.....	52,70	52,69

β. *Traitement de la liqueur alcoolique.* — Après avoir essoré le mélange cristallin d'iodure de potassium et d'iodure de diméthylpipéridinium, on a évaporé

⁽¹⁾ CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXVIII, 1853, p. 94. — HOFMANN, *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 660. — LADENBURG, *Lieb, Annal.*, t. 247, 1888, p. 56.

⁽²⁾ WEDEKIND et OECHELEN, *D. ch. G.*, t. XXXV, 1902, p. 1076.

l'alcool par distillation, d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Le résidu sec fut dissous dans 200^{cm³} d'eau et additionné de 250^{cm³} de lessive de soude à 33 pour 100.

Après 12 heures de repos, on a essoré à fond sur un tampon d'amiante le volumineux dépôt cristallin, lavé avec très peu d'eau, et séché. Il pesait 107^g et était constitué par de l'iodure de diméthylpipéridinium légèrement souillé d'alcali. Il titrait en iode 52,07 pour 100.

Dans cette opération, nous avons donc obtenu :

1° Par le traitement du dépôt cristallisé (69 ^g + 45 ^g)...	114 ^g
2° Par le traitement de la solution alcoolique.....	107
Iodure de diméthylpipéridinium	221

Nous devons ajouter que la pipéridine mise en œuvre n'est jamais totalement alcoylée. Dans cette opération l'alcool recueilli par distillation en concentrant la solution mère possédait une réaction basique. Il a consommé 155^{cm³},4 d'acide sulfurique normal, ce qui correspond à $155,4 \times 0,8,085 = 13,20$ de pipéridine (1).

Par suite 87^g de base ont été alcoylés et ont donné 221^g d'iodure de diméthylpipéridinium avec 90 pour 100 du rendement théorique.

Préparation de la des-diméthylpipéridine par décomposition de l'hydrate de diméthylpipéridinium.

Sur de l'oxyde d'argent humide et bien lavé, préparé à partir de 160^g d'azotate d'argent et 160^{cm³} de lessive de soude à 33 pour 100, on verse la dissolution de 215^g d'iodure de diméthylpipéridinium dans 500^{cm³} d'eau dis-

(1) Il est facile de récupérer la base non alcoylée en évaporant l'alcool après neutralisation par l'acide sulfurique, puis traitant le résidu par la soude. Après décantation et distillation de la base, nous avons retrouvé 10^g de pipéridine bouillant à 106°.

tillée. On laisse en contact durant 3 jours en agitant fréquemment. Au bout de ce temps on filtre la liqueur très fortement alcaline au tournesol et ne précipitant plus par l'azotate d'argent en liqueur nitrique; on lave plusieurs fois le précipité. La solution alcaline, réunie aux eaux de lavage, est concentrée par distillation dans le vide jusqu'à 150^{mm}. A ce moment, on arrête la trompe; on adapte à l'extrémité du réfrigérant un tube coudé qui pénètre dans un flacon entouré d'eau glacée, et l'on chauffe ensuite au bain d'huile.

Il distille encore de l'eau; puis, à 135°-140°, la décomposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire s'effectue très régulièrement en eau et en base. Celle-ci se dissout d'abord dans l'eau, puis se condense en formant une couche surnageant la solution saturée. A la fin de la décomposition il ne reste qu'un résidu insignifiant dans le ballon. On agite alors le liquide distillé avec une grande quantité de potasse caustique. Après repos, la base est séparée par décantation, passée trois fois sur de la potasse fondue, et finalement distillée sur potasse. Elle passe entièrement à 118°-120°.

Nous avons obtenu dans cette opération 85^g de des-diméthylpipéridine.

Rendements : 85 pour 100 à partir de l'iodure de diméthylpipéridinium; 75,2 pour 100 à partir de la pipéridine alcoylée.

CHAPITRE II.

ESSAIS DE CYCLISATION DE LA DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE.

I. — Essai de cyclisation par l'acide sulfurique.

Nous avons expliqué dans l'Introduction pourquoi nous avons pensé à appliquer ce mode de cyclisation à la diméthylpipéridine. De même que dans la cyclisation de l' α -méthylspartéine sous l'influence de l'acide sulfurique, M. A. Valeur ⁽¹⁾ avait pu isoler le sulfométhylate d'isospartéine, nous espérions obtenir le sulfométhylate de N-méthyl- α -méthylpyrrolidine, mais les résultats n'ont pas été conformes à notre attente.

On a dissous la des-diméthylpipéridine pure dans la quantité théorique d'acide sulfurique normal et l'on a chauffé 12 heures à reflux. La liqueur rendue acide par l'acide sulfurique et refroidie vers 10° réduisait encore le permanganate de potassium. Traitée par la soude, elle abandonnait à l'éther la presque totalité de la base. Par addition d'iodure de potassium à la liqueur alcaline concentrée, il s'est déposé, au lieu de l'iodométhylate de diméthylpyrrolidine attendu, du sulfate de potassium. L'isomérisation par l'acide sulfurique est donc pratiquement nulle.

Dans un autre essai, la des-diméthylpipéridine a été chauffée en tube scellé à 180° avec un léger excès d'acide sulfurique normal; le résultat s'est encore montré négatif.

(1) A. VALEUR, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. V, 1909, p. 37.

II. — Essai de cyclisation par l'acide hypochloreux.

On a opéré d'abord avec une solution étendue d'acide hypochloreux titrant 2 à 2,5 pour 100 préparée en faisant passer un courant de chlore dans l'oxyde jaune de mercure en suspension dans l'eau. On a employé ensuite la *chlorurée*, dérivé chloré de l'urée $\text{ClHN} - \text{CO} - \text{NH}^2$ obtenu par MM. A. Béhal et A. Detœuf ⁽¹⁾ en faisant passer un courant de chlore sec dans l'urée maintenue à basse température. Ce produit, qui se décompose par l'eau en urée et acide hypochloreux, présentait l'avantage d'opérer avec une solution concentrée d'acide hypochloreux. Dans l'un ou l'autre cas, nous n'avons pas constaté de fixation.

III. — Essai de cyclisation par l'acide iodhydrique.

65,80 de diméthylpipéridine furent neutralisés par 65^c^m d'une solution titrant 0^g,119 d'acide iodhydrique par centimètre cube. Après addition de lessive de soude, il ne se précipita aucun iodométhylate, mais la base fut simplement déplacée. Après un épuisement à l'éther, on recueillit la presque totalité du produit initial qui distillait entre 118°-120°.

L'essai, également effectué à chaud en chauffant à l'ébullition la diméthylpipéridine avec une solution d'acide iodhydrique durant 7 heures, donna le même résultat négatif. Nous n'avons pas poursuivi ces essais peu encourageants; mais il est très vraisemblable qu'on aurait obtenu la cyclisation de la diméthylpipéridine en opérant comme Merling avec l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide iodhydrique gazeux sur l'iodhydrate dans des conditions convenables de température.

(1) A. BÉHAL et A. DETŒUF, *C. R. Acad. Sc.*, t. 153, 1911, p. 681-683.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE SUR LA DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE.

CHAPITRE I.

PRÉPARATION ET ÉTUDE DE L'IODURE DE MÉTHYLÈNE- DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE.

Des pages qui précèdent, on peut conclure que l'aptitude à la cyclisation est bien moins marquée chez la des-diméthylpipéridine que chez l' α -méthylspartéine, au moins, sous l'action des acides sulfurique, iodhydrique et hypochloreux. Il est, au contraire, un réactif qui paraît agir avec la même facilité sur l'une et l'autre bases; ce réactif, c'est l'iode, en solution alcoolique. Sous son action les deux bases se transforment immédiatement à froid en iodures d'iodopyrrolidiniums correspondants. Nous avons exposé dans l'Introduction comment la facilité avec laquelle se produit cette réaction nous avait conduit à penser que l'iodure de méthylène devait également, en se fixant sur la des-diméthylpipéridine, déterminer la cyclisation de cette base en un dérivé pyrrolidique ou pipéridique. L'étude à laquelle nous nous sommes livré et qui constitue la partie principale de notre travail ne nous a pas permis de vérifier notre hypothèse. Par contre, elle nous a conduit à donner un certain développement au bref travail publié par Ladenburg sur cette réaction.

Cet auteur ⁽¹⁾ mentionne une combinaison cristalline de l'iodure de méthylène avec la des-diméthylpipéridine. Il donne les résultats d'une combustion et les analyses des chloraurate et chloroplatinate correspondants.

Ladenburg n'indique pas le point de fusion du produit; il se borne à faire connaître que le composé fond sous l'eau et qu'il ne cède à l'oxyde d'argent qu'une partie de son iode. Il ajoute, fait que nous n'avons pas vérifié, qu'après filtration, la solution donne finalement une huile contenant de l'iode.

Ayant eu besoin pour l'exécution de ce travail d'une certaine quantité d'iodure de méthylène, nous avons été amené à rechercher les meilleures conditions de sa préparation.

Préparation de l'iodure de méthylène.

L'iodure de méthylène déjà entrevu en 1824 par Serulas ⁽²⁾ dans les produits de l'action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme, fut préparé par Butlerow ⁽³⁾, en faisant agir à la température du bain-marie, trois équivalents d'éthylate de sodium sur un équivalent d'iodoforme. Plus tard, Lieben, Baeyer ⁽⁴⁾ préparèrent ce composé en chauffant en présence de phosphore, 50^g d'iodoforme avec 200^g d'acide iodhydrique bouillant à 127°. Nous avons suivi la méthode préconisée par M. V. Auger ⁽⁵⁾ dans une Note insérée au procès-verbal de la Société chimique, et qui consiste à faire réagir à 100° l'iodoforme sur une solution alcaline d'acide arsénieux

⁽¹⁾ LADENBURG, *D. chim. G.*, t. XIV, 1881, p. 1347.

⁽²⁾ SERULAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXV, 1824, p. 311.

⁽³⁾ BUTLEROW, *Ibid.*, 3^e série, t. LIII, 1858, p. 313.

⁽⁴⁾ LIEBEN, BAEYER, *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 712, et *D. ch. G.*, t. V, 1872, p. 1095.

⁽⁵⁾ V. AUGER, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXIII, 1900, p. 577.

dans la soude en quantité suffisante pour former l'arsénite de soude AsO_3Na^3 .

Dans un grand ballon, on introduit successivement 50^g d'anhydride arsénieux, 180^{cm}³ de lessive de soude à 33 pour 100, puis, lorsque la dissolution est complète, 200^g d'iodoforme. On fait passer un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'iodure de méthylène coloré par de l'iode, et, à la fin, une petite quantité d'iodoforme, ayant échappé à la réaction. Le liquide entraîné, rouge brun, est décanté, agité avec du bisulfite de soude, lavé plusieurs fois à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé dans le vide. On recueille ainsi 108^g d'iodure de méthylène très légèrement coloré, passant à 71°-73° sous 13^{mm}. Dans le ballon à distillation, il reste un résidu solide rouge brun, soluble dans l'alcool bouillant. Après refroidissement, on essore 10^g d'iodoforme cristallisé, propre à entrer dans une autre opération.

Rendement : 84 pour 100 de la théorie.

Action de l'iodure de méthylène sur la des-diméthylpipéridine.

Dans un ballon de 500^{cm}³, on verse 25^g de des-diméthylpipéridine (1^{mol}), puis, peu à peu, 66^g d'iodure de méthylène ($\frac{1}{10}$ en excès sur la quantité équimoléculaire). Le mélange des deux liquides ne tarde pas à se troubler et des cristaux se déposent avec léger dégagement de chaleur. On bouche le ballon et on laisse en repos à l'obscurité durant 3 jours. Au bout de ce temps, le contenu du ballon s'est pris complètement en une masse jaunâtre. On fait alors passer un courant de vapeur d'eau qui enlève les petites quantités de base et d'iodure de méthylène non combinées. Lorsque l'entraînement est terminé, il reste dans le ballon une solution limpide jaune foncé qui, après refroidissement, laisse déposer un abondant dépôt cristallin. Celui-ci,

essoré et séché à l'air libre, pèse 76^g. Après recristallisation dans 150^{cm}³ d'eau bouillante, on obtient 67^g de jolis cristaux incolores et inodores (¹).

Le corps ainsi obtenu se présente en prismes anhydres peu solubles dans l'eau froide, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, plus solubles à chaud (²), insolubles dans l'éther et le chloroforme. Ce composé fond en se décomposant à 163° en tube capillaire.

Le dosage de l'iode a été effectué par la méthode de Carius et l'action directe de l'azotate d'argent.

Analyses. — I (procédé Carius) : Substance, 0^g,2702; AgI, 0^g,3348. — II (précipitation directe) : Substance, 0^g,4216; AgI, 0^g,2597.

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	C ⁶ H ¹¹ NI ² .	1 ^{at} d'iode.
I pour 100....	66,97	33,29	66,66	33,33

Ces analyses montrent que l'iodure de méthylène se fixe molécule à molécule sur la des-diméthylpipéridine, et qu'un seul atome d'iode est éliminé par l'action directe du nitrate d'argent. La composition des sels doubles correspondants confirment ces résultats.

Chloraurate et chloroplatinate. — Pour préparer ces

(¹) Pour effectuer une bonne opération, il faut opérer à froid, par simple contact des deux produits, sur une quantité de base n'excédant pas 25^g à 30^g et ajouter un faible excès d'iodure de méthylène sur la quantité théorique ($\frac{1}{10}$ en plus). Dans ces conditions, le rendement en produit cristallisé brut est de 90 pour 100. Une expérience faite à partir de 56^g de base avec 1^{mol},5 d'iodure de méthylène n'a donné après une certaine élévation de température qu'un produit brun et goudronneux.

(²) En faisant recristalliser le produit dans l'eau bouillante, nous avons observé, comme Ladenburg, qu'il fond sous l'eau. Une surchauffe même légère donne une petite quantité de produits résineux bruns. Aussi, convient-il de chauffer au bain d'huile avec réfrigérant ascendant ou de verser le corps dans l'eau préalablement portée à l'ébullition.

sels, on traite le dérivé diiodé en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide. Quand la réaction est terminée, on filtre, on acidule la solution basique ainsi obtenue par l'acide chlorhydrique, et on la verse sur des solutions concentrées de chlorures d'or ou de platine.

Le *chloraurate* se précipite sous l'aspect d'une poudre qui, au microscope, se présente sous forme de petits octaèdres jaunes. Il se réduit facilement en milieu chlorhydrique étendu à l'ébullition. Aussi, l'avons-nous purifié en le triturant soigneusement dans un mortier avec de l'eau. Séché à l'air libre, il fond à 88° et se décompose à 95°.

Analyse. — Substance, 0^g,5754; Au, 0^g,1924.

		Calculé pour
	Trouvé. (C ⁸ H ¹⁷ NI Cl) Au Cl ³ .	
Au pour 100.....	33,43	33,22

Le *chloroplatinate* ⁽¹⁾ se précipite en fines aiguilles orangées, également réductibles, fusibles à 165° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,7214; Pt, 0^g,1547.

		Calculé. pour
	Trouvé. (C ⁸ H ¹⁷ NI Cl) ² . Pt Cl ⁴ .	
Pt pour 100.....	21,44	21,20

Action des alcalis.

Pour reconnaître le mode de liaison des atomes d'iode, il nous a paru indiqué d'étudier l'action des alcalis et de l'oxyde d'argent, sur le produit résultant de l'union de l'iodure de méthylène au diméthylaminopentène. Les

(1) Ladenburg (*loc. cit*) avait déjà préparé et décrit ces sels, mais sans en donner les points de fusion.

expériences effectuées à chaud avec la soude en solution aqueuse ou la potasse alcoolique montrèrent la grande stabilité de ce corps vis-à-vis des alcalis.

1° *Action des alcalis en solution aqueuse.* — On verse 30^{cm³} de lessive de soude à 33 pour 100 sur 19^g de dérivé diiodé. Le mélange est chauffé au bain d'huile à 145° durant 1 heure dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on récupère totalement le produit diiodé initial (18^g, 20), fusible à 163°.

Nous devons ajouter, pour être complet, que nous nous sommes assuré qu'aucun produit basique ne se dégageait durant l'opération en adaptant au réfrigérant ascendant un tube à dégagement qui plongeait dans 20^{cm³} d'acide chlorhydrique normal. Celui-ci a consommé la quantité théorique d'eau de baryte nécessaire à la neutralisation.

2° *Action des alcalis en solution alcoolique.* — On chauffe, à l'ébullition durant 1 heure dans les mêmes conditions, 18^g de dérivé diiodé avec 40^{cm³} de potasse alcoolique à 24 pour 100. Après refroidissement le produit est récupéré en totalité et fond au même point 163°.

Action de l'oxyde d'argent.

Ladenburg (1) avait reconnu « que l'oxyde d'argent enlève une partie de l'iode de la combinaison ». D'autre part, le fait, cité plus haut, que le nitrate d'argent enlève un seul des deux atomes d'iode permettait de penser qu'il en serait de même pour l'oxyde d'argent. Nous avons répété l'opération de Ladenburg afin d'établir si le produit était un iodure d'ammonium quaternaire. En ce cas, en

(1) LADENBURG, *loc. cit.*

effet, on devait obtenir par l'oxyde d'argent une solution fortement alcaline régénérant par l'iodure de potassium le corps primitif.

19^s de dérivé diiodé, dissous dans 600^{cm}³ d'eau, sont agités, pendant 10 heures avec un excès d'oxyde d'argent humide et bien lavé. Le liquide filtré, fortement basique, ne précipite plus par le nitrate d'argent en présence d'un excès d'acide azotique. On ajoute 10^s d'iodure de potassium au cinquième du volume de la liqueur : il se dépose alors un précipité cristallin, fusible exactement à 163° après recristallisation dans l'eau bouillante. Mélangé au produit initial, il fond également au même point.

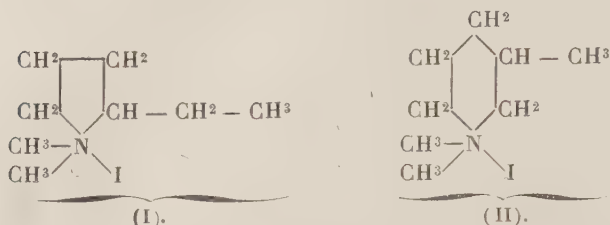
Le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la des-diméthylpipéridine est donc un iodure d'ammonium quaternaire : par conséquent, un atome d'iode, au moins, y est fixé sur l'azote de la base, et l'on s'explique ainsi que celui-là seul soit déplacé par l'azotate d'argent.

Sur le reste de la solution basique, concentrée dans le vide, on fit un essai de décomposition de l'hydrate d'ammonium quaternaire au bain-marie bouillant et dans le vide. En présence des produits résineux bruns obtenus en très petites quantités, nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction.

Action de l'acide iodhydrique et du phosphore.

L'action de l'oxyde d'argent ne permettait pas d'établir positivement le mode de fixation du radical CH^2I . C'est dans ce but que nous avons fait agir le réducteur, acide iodhydrique et phosphore. Si l'iodure de méthylène s'était fixé sur la double liaison de la des-diméthylpipéridine avec formation d'un iodure d'ammonium quaternaire par cyclisation, on devait transformer par réduction les groupes CH^2I en CH^3 et obtenir, soit l'iodométhylate de N-méthyl- α -éthylpyrrolidine (formule I), soit l'iodo-

méthylate de N-méthyl-β-pipécoline (formule II)



L'expérience a donné un résultat entièrement différent qui s'est traduit par la simple fixation d'une molécule d'acide iodhydrique. Au lieu d'un corps moins iodé, c'est un composé plus iodé que l'on obtint.

Dans un ballon, on chauffe pendant 3 heures à 128°-130° au bain d'huile 38^g de dérivé diiodé avec 226^{cm³} d'une solution d'acide iodhydrique à 57 pour 100 et 23^g, 20 de phosphore rouge. On filtre le liquide chaud sur coton de verre. Par addition de 80^{cm³} d'eau, il se dépose un précipité cristallin qui, essoré et séché à l'air libre, pèse 21^g. Purifié par deux cristallisations dans 10 parties d'eau bouillante, le corps se présente en longues aiguilles groupées en étoiles légèrement jaunâtres, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles en se décomposant à 136°, 5-137°, 5.

Analyses (méthode Carius). — I. Substance, 0^g, 2625; AgI, 0^g, 3630. — II. Substance, 0^g, 2626; AgI, 0^g, 3602.

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ⁸ H ¹⁸ NI ³ .
I pour 100.....	74,74	74,14	74,85

Dosage direct (méthode Charpentier et Volhard). — Substance, 0^g, 1543; NO³Ag $\frac{N}{10}$ consommé, 20^{cm³} — 14^{cm³} = 6^{cm³}.

	Trouvé.	Calculé
	I ² dans C ⁸ H ¹⁸ NI ³ .	
I pour 100.....	49,38	49,90

Ainsi le nouveau corps renferme 3 atomes d'iode dont 2 décelables à froid par l'azotate d'argent. L'acide iodhydrique n'a pu se fixer à l'azote pour donner un iodhydrate, car l'action de la soude à froid est complètement nulle. Il faut donc admettre l'existence d'une double liaison dans le dérivé diiodé. La persistance de cette liaison éthylénique dans le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la des-diméthylpipéridine exclut par suite toute hypothèse de cyclisation et montre que le radical CH^2I , dont l'iode n'est pas directement éliminé par l'azotate d'argent, s'est également fixé à l'azote.

Le dérivé diiodé est donc l'iodure d'iodométhyl diméthylpentène-ammonium-1.4



et le dérivé triiodé l'iodure d'iodométhyl diméthyl iodopentane-ammonium-1.4



(1) Dans l'opération décrite ci-dessus, on obtient une nouvelle quantité de cristaux en neutralisant la liqueur mère acide par le carbonate de soude à 20 pour 100. Ces cristaux, mélange de diiodé, ayant échappé à la réduction, et de triiodé, fondent mal vers 124°-126° et possèdent une teneur en iode intermédiaire entre les deux composés. En les soumettant de nouveau à l'action de l'acide iodhydrique, on obtient le produit triiodé pur fondant à 136°.

CHAPITRE II.

DE L'IODURE D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYLIODOPENTANE- AMMONIUM-1.4.

Méthode de préparation.

Dans les conditions d'expérience exposées précédemment, les rendements en dérivé triiodé n'étaient pas supérieurs à 60 pour 100. Nous avons pensé que cela devait tenir à une déméthylation de la base sous l'influence de l'action prolongée de l'acide iodhydrique et du phosphore. Cette hypothèse se trouvait confirmée par le fait que la liqueur mère acide dégageait toujours une odeur de produits basiques pipéridiques quand on la traitait par un alcali. Nous avons évité cette réaction en supprimant le phosphore, en diminuant l'excès d'acide iodhydrique et en réduisant l'action de la chaleur.

16^g de dérivé diiodé sont additionnés de 32^{cm³} d'une solution d'acide iodhydrique à 57 pour 100. On chauffe légèrement au moyen d'une petite flamme en *évitant de porter le mélange à l'ébullition*. Dès que la dissolution est complète, on ajoute 10^{cm³} d'eau, on laisse refroidir et l'on essore sur un tampon d'amiante le dépôt cristallin. Après une recristallisation dans 10 parties d'eau bouillante, on obtient l'iodure d'iodométhyldiméthyliodopentane-ammonium-1.4 pur, fusible à 135°-137°. Lorsque l'opération est bien conduite, le rendement en dérivé triiodé brut est de 85 à 90 pour 100 de la théorie.

Il est indispensable d'opérer avec une solution concentrée d'acide iodhydrique. En opérant avec une solution

aqueuse ou alcoolique étendue d'acide iodhydrique, celui-ci ne se fixe pas sur la double liaison et le dérivé diiodé initial est récupéré en totalité.

Action de l'oxyde d'argent sur l'iodure d'iodo-méthylidiméthylodopentane-ammonium-1.4.

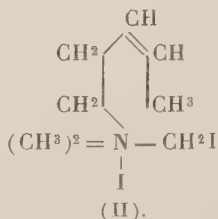
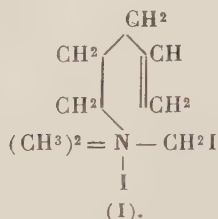
En effectuant cette opération, nous espérons remplacer les deux atomes d'iode labiles par deux oxhydriles : l'un basique, l'autre alcoolique. Par addition d'iodure de potassium à la solution concentrée, on devait alors obtenir l'iodure d'ammonium quaternaire d'un nouveau dérivé possédant une fonction alcool. L'expérience nous a conduit au contraire à un *second dérivé diiodé non saturé, différent du produit primitif*.

10^g de dérivé triiodé, dissous dans 1300^{cm}³ d'eau, sont agités avec un excès d'oxyde d'argent humide et bien lavé, préparé à partir de 9^g d'azotate d'argent. Au bout de 10 heures on filtre, on concentre la solution dans le vide et l'on y ajoute 20^g d'iodure de potassium. Il se dépose un précipité cristallin qui, essoré et séché à l'air libre, pèse 3^g,90. Après deux cristallisations dans l'eau bouillante, le corps se présente en petites aiguilles incolores, groupées en feuilles de fougère. Il fond en se décomposant à 143°-144°. Le dosage d'iode a été effectué par la méthode de Carius et par volumétrie.

Analyses. — I (Carius). Substance, 0^g,1899; AgI, 0^g,2348. — II (Carius). Substance, 0^g,1685; AgI, 0^g,2082. — III (par volumétrie). Substance, 0^g,1778; $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ consommé $(20^{\text{cm}^3} - 15^{\text{cm}^3}, 3) = 4^{\text{cm}^3}, 7$.

	Trouvé.			Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{NI}^2$ pour 2 et 1 ^{re} d'iode respectivement.	
	I.	II.	III.		
I pour 100...	66,83	66,78	33,57	66,66	33,33
L.					3

Ces résultats établissent que le nouveau composé est un isomère du produit d'addition de l'iodure de méthylène au diméthylaminopentène-1.4. L'azotate d'argent enlève la moitié de l'iode à chacun d'eux. Leurs points de fusion, 163° et 144°, prouvent qu'ils constituent deux composés différents. Ces deux isomères ne peuvent différer l'un de l'autre que par la place de la double liaison.



La formule (I) représente le dérivé diiodé primitif, fusible à 163°. La formule (II) représente le nouveau composé, l'iodure de l'iodométhylidiméthylpentène-ammonium-1.3, fusible à 143°-144°. Dans une première phase, l'oxyde d'argent, agissant sur le triiodé, donne, sans doute, un hydrate d'ammonium à fonction alcool; mais celle-ci, très instable, se déshydrate en formant une nouvelle liaison éthylénique. En vue de confirmer cette isomérisation, nous avons préparé les *perchlorates* correspondants.

Perchlorate d'iodométhylidiméthylpentène ammonium-1.4.— 7^g du dérivé diiodé, fusible à 163°, sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium quaternaire. La solution alcaline ainsi obtenue, réduite à 120^{cm}³ de volume par concentration dans le vide, est versée dans une solution aqueuse concentrée de 3^g de perchlorate d'ammoniaque. Il se dégage une forte odeur d'ammoniaque et se dépose un abondant précipité cristallin qui, essoré et séché, pèse 6^g. Recristallisé dans

l'eau bouillante, le corps se présente au microscope en tables rhomboïdales, incolores, très peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles à 119° - 120° .

Analyse.— Substance, $0^{\text{g}},2127$; $H = 758^{\text{mm}}$; $t^{\circ} = 19^{\circ}$; $f = 16^{\text{mm}},3$; volume de $N = 8^{\text{cm}^3}$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{11}NClO^4$.
N pour 100.....	4,29	3,96

Perchlorate d'iodométhyl diméthylpentène-ammonium-1.3. — 10^{g} de triiodé sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium correspondant. Le liquide filtré, puis concentré, est traité par le perchlorate d'ammonium. Le précipité cristallin, recristallisé dans l'eau bouillante, se présente au microscope sous forme d'aiguilles prismatiques groupées en feuilles de fougère, d'aspect totalement différent du perchlorate précédent, et fusibles à 116° - 117° .

Analyse. — Substance, $0^{\text{g}},2437$; $H = 754^{\text{mm}}$; $t^{\circ} = 18^{\circ}$; $f = 15^{\text{mm}},3$; volume de $N = 8^{\text{cm}^3},8$.

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{11}NlClO^4$.
N pour 100.....	4,11	3,96



TROISIÈME PARTIE.

RÉDUCTION DES IODURES D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYL—
PENTÈNE AMMONIUM-1.3 ET 1.4, ET DE L'IODURE
D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYL-IODOPENTANE-AMMONIUM-1.4.

Dans cette dernière Partie de notre travail, nous exposons en premier lieu, à dessein, les résultats obtenus avec le dérivé triiodé, car nos essais ont d'abord porté sur ce composé dans le but d'obtenir un corps à noyau pipéridique, comme nous l'avons exposé dans l'Introduction (1). Les résultats obtenus, non conformes à cette hypothèse, nous ont conduit ensuite à effectuer les mêmes expériences avec les deux dérivés diiodés isomériques.

(1) Page 10.

CHAPITRE I.

RÉDUCTION DE L'IODURE D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYL- IODOPENTANE-AMMONIUM-1.4.

Action du zinc en milieu alcoolique bouillant.

Dans un grand ballon, relié au moyen d'un bouchon à deux trous à un réfrigérant ascendant, et, muni d'un large tube vertical servant à introduire le zinc, on dissout au bain-marie 80^g de dérivé triiodé dans 1200^{cm}³ d'alcool absolu du commerce. Lorsque le liquide est porté à l'ébullition, on verse 260^g de zinc en limaille (trois fois la théorie) par pincées de 10^g dans l'espace de 2 heures. Au bout de ce temps, on filtre la liqueur chaude qui, après refroidissement, laisse déposer 32^g de cristaux jaunâtres. En concentrant la solution alcoolique, on obtient encore 6^g de cristaux. Recristallisé dans l'alcool à 95° ou l'eau bouillante le nouveau produit se présente en forme d'octaèdres jaunâtres, peu solubles à froid dans l'eau et l'alcool, plus solubles à chaud. Il ne perd pas de poids dans le vide sulfurique; chauffé, il noircit et se décompose vers 180°. Par calcination, il laisse un résidu d'oxyde de zinc et la solution aqueuse présente toutes les réactions des sels de zinc. L'analyse montre que ce composé est un iodure double d'ammonium quaternaire et de zinc, de composition



Analyses. — I (Carius). Substance 0^g,1705; AgI, 0^g,1917. —

II (méthode volumétrique). Substance, $0^{\circ}, 1782$; $\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ con-
sommé ($20^{\text{cm}^3} - 11^{\text{cm}^3}, 5$) = $8^{\text{cm}^3}, 5$.

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$2\text{C}^8\text{H}^{18}\text{NI} + \text{ZnI}^2$	$2\text{C}^8\text{H}^{20}\text{NI} + \text{ZnI}^2$
I pour 100.	60,77	60,57	61,27	60,98

L'identité des résultats obtenus dans ces deux analyses montre que l'iode est entièrement précipité par l'azotate d'argent à froid : cela prouve que l'iode du radical CH^2I , non décelable directement dans les dérivés diiodés et le dérivé triiodé, a été enlevé par le zinc.

Dédoublément de l'iodozincate par l'oxyde d'argent. — 25^{g} d'iodozincate dissous dans 350^{cm^3} d'eau sont agités avec de l'oxyde d'argent humide. Après 9 heures de contact, on filtre la liqueur; celle-ci, fortement alcaline, ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré. On la concentre par distillation dans le vide jusqu'à 80^{cm^3} de volume, puis on y ajoute 30^{g} d'iodure de potassium et 16^{cm^3} de lessive de soude à 33 pour 100, ce qui précipite l'iodure d'ammonium quaternaire. Essoré et séché à l'air libre, celui-ci pèse $8^{\text{g}}, 30$. Recristallisé dans l'acétone, le nouveau corps se présente en aiguilles blanches, anhydres, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur, car sa teneur en iode est trop faible; il fond mal vers 239° en se décomposant, et laisse un très léger résidu de calcination. Pour le purifier, nous l'avons traité par l'oxyde d'argent, puis neutralisé la liqueur alcaline obtenue par l'acide iodhydrique étendu. On a évaporé dans le vide sulfurique jusqu'à sec et repris le résidu par l'acétone. L'iodure ainsi traité avait une teneur en iode concordant avec l'une des formules envisagées. Cependant il fondait toujours mal entre 237° et 242° .

Analyses. — I (Carius). Substance, 0^g, 1886; AgI, 0^g, 1701. — II (méthode volumétrique). Substance, 0^g, 1117; $\text{NO}_3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ consommé ($20\text{cm}^3 - 15\text{cm}^3, 7$) = $4\text{cm}^3, 3$.

	Trouvé.		Calculé pour	
	I.	II.	$\text{C}^8\text{H}^{18}\text{NI}$.	$\text{C}^8\text{H}^{20}\text{NI}$.
I pour 100...	48,74	48,88	49,80	49,41

L'iodure obtenu n'est pas l'iodométhylate de la N-méthyl-β-pipécoline, car son point de fusion est très éloigné de celui donné par les auteurs pour ce dérivé pipécolique, 191°-192°, 5 d'après Ladenburg et Hesekiel ⁽¹⁾, 196°-197° d'après Merling ⁽²⁾. D'ailleurs, il faut remarquer que sa teneur en iode et celle de l'iodozincate s'accordent beaucoup mieux avec celle du composé $\text{C}^8\text{H}^{20}\text{NI}$, renfermant 2 atomes d'hydrogène en plus, et qui serait obtenu par réduction du dérivé triiodé.

Puisqu'il y avait réduction, celle-ci devait s'effectuer plus facilement par le zinc et l'acide acétique. Ce milieu réducteur donnait en même temps l'avantage d'être éminemment propice à l'élimination du zinc.

Réduction du dérivé triiodé par le zinc et l'acide acétique.

Dans le même appareil déjà utilisé précédemment, on dissout 10^g de dérivé triiodé dans 300^{cm}³ d'eau, on ajoute 60^{cm}³ d'acide acétique, et l'on porte le mélange à l'ébullition au moyen d'un bain d'huile. On introduit alors, par le large tube, 80^g de poudre de zinc en petites pincées dans l'espace de 12 heures. On filtre ensuite la liqueur chaude, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite tout le zinc contenu en dissolution.

⁽¹⁾ LADENBURG et HESEKIEL, *Lieb. Annal.*, t. 247, 1888, p. 69.

⁽²⁾ MERLING, *Ibid.*, t. 278, 1893, p. 5.

On filtre pour séparer le sulfure de zinc et la liqueur est concentrée dans le vide jusqu'à 100^{cm}³. On *neutralise* alors *exactement* par la soude étendue en présence de phtaléine; on filtre pour séparer la petite quantité de zinc, précipité à nouveau à l'état d'oxyde; et l'on concentre à nouveau dans le vide jusqu'à 50^{cm}³ de volume. Par addition de 50^{cm}³ de lessive de soude concentrée, il se dépose un précipité cristallin qu'on dissout dans 75^{cm}³ de chloroforme utilisé en deux fois. La solution chloroformique, décantée, filtrée, évaporée au bain-marie, laisse un résidu cristallin qui pèse 3^g,42. Recristallisé dans 5^{cm}³ d'alcool à 95° au bain-marie, le corps se présente en belles et longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, le chloroforme, l'acétone, insolubles dans l'éther. Chauffé en tube capillaire, ce composé fond entre 228° et 233° en se décomposant (non corrigé).

Analyse. — Substance, 0^g,239; Ag I, 0^g,216.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ²⁰ Ni.
I pour 100.....	48,85	49,41

Chloraurate. — 0^g,90 du produit obtenu sont transformés par l'oxyde d'argent humide en hydrate d'ammonium quaternaire. Celui-ci neutralisé, puis acidifié par l'acide chlorhydrique, est versé dans une solution concentrée de chlorure d'or. Le chloraurate précipité est recristallisé dans 50^{cm}³ d'eau bouillante : il se présente sous la forme de paillettes jaune d'or, très peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et surtout l'acétone. Il fond à 139°-141°, alors que le chloraurate du chlorométhylate de N-méthyl-β-pipécoline fond à 235°-236° (1).

(1) MERLING, *Lieb. Annal.*, t. 278, 1893, p. 6.

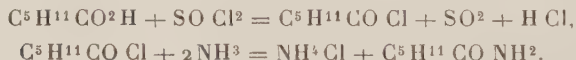
Analyse. — Substance, 0^g, 2832; Au, 0^g, 1200

		Calculé. pour
	Trouvé.	(C ⁵ H ²⁰ N Cl)Au Cl ³ .
Au pour 100.....	42,37	42,00

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas eu de cyclisation dans l'action du zinc sur le dérivé triiodé mais réduction; donc le produit doit être l'iodométhylate de diméthyl-amylamine normale. Comme ce composé n'était pas connu, nous l'avons préparé par synthèse.

Synthèse de l'iodométhylate de diméthyl-amylamine normale.

Pour obtenir l'amylamine normale pure sans traces de bases isomères, nous avons utilisé la capronamide préparée à partir de l'acide caproïque au moyen du chlorure de thionyle, et de l'ammoniaque :



Pour transformer ensuite l'amide ainsi obtenue, nous avons suivi la méthode d'Hofmann modifiée par Jeffreys⁽¹⁾.

La méthode d'Hofmann de préparation des amines, par l'action du brome et de la potasse sur les amides, fournit d'excellents rendements pour les premiers termes des amines grasses. Mais le rendement en amine diminue pour les amides à poids moléculaire élevé par suite de deux réactions secondaires : dans l'une, le brome et l'alcali, en réagissant sur l'amine formée, produisent le nitrile

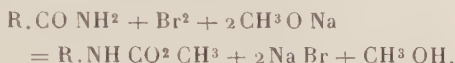


(¹) E. JEFFREYS, *American chemical Journal*, t. XXII, 1899, p. 14.

dans l'autre réaction, il se forme des acylalcoolurées



Jeffreys, pour préparer la pentadécylamine et l'heptadécylamine, a évité ces deux réactions secondaires en transformant l'amide en uréthane par le brome et le méthylate de sodium selon la réaction suivante :



L'uréthane ainsi obtenu, distillé avec de la chaux lui a donné l'amine avec d'excellents rendements



Cette méthode, appliquée à la préparation de l'amylamine normale, aurait besoin d'être mise au point. Quoi qu'il en soit, nous avons obtenu une quantité suffisante de base, pour préparer l'iodométhylate de diméthylamylamine normale qui seul nous intéressait spécialement.

Préparation de l'amylamine normale. — On dissout 30^g de capronamide, purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, dans 100^g d'alcool méthylique absolu, puis, on verse peu à peu 41^g, 70 de brome (2^{mol}). D'autre part, on dissout 12^g de sodium (2^{mol}) dans 300^g d'alcool méthylique absolu. On verse la solution de méthylate de sodium dans la solution d'amide bromée. La liqueur se décolore. On adapte le ballon à un réfrigérant à reflux, et l'on tiédit au bain-marie. Une vive réaction se produit bientôt et porte le liquide à l'ébullition. On chauffe durant 2 heures, et l'on concentre en distillant 300^g d'alcool méthylique. Il se dépose du bromure de sodium qu'on sépare en filtrant la liqueur alcoolique bouillante.

Après refroidissement onessore 26^g d'amyluréthane.

On mélange le corps ainsi obtenu à 70^g de chaux vive, préalablement éteinte avec 30^g d'eau, et l'on chauffe le tout dans une cornue de verre reliée à un ballon à long col plongé dans l'eau froide. Il distille d'abord de l'eau et de l'alcool méthylique, et ensuite, des gouttelettes huileuses.

On ajoute au liquide distillé 20^g de pastilles de potasse et l'on épuise à l'éther. On décante, on filtre, et l'on évapore ce solvant. Le résidu est ensuite soumis à la distillation. On recueille soigneusement 8^g,50 du liquide fortement basique qui passe entre 95° et 102°. C'est l'amylamine normale, dont le point d'ébullition est 103°, souillée d'une légère quantité d'éther entraîné.

Préparation de l'iodométhylate de diméthyl-n-amylamine. — On dissout dans 200^{cm³} d'alcool 11^g,20 de potasse caustique et l'amylamine obtenue; puis, on verse, goutte à goutte, 45^g d'iodure de méthyle (3^{m^u}). La liqueur s'échauffe, et l'iodure de potassium formé dans la réaction se dépose. Le lendemain, on essore celui-ci, on évapore l'alcool, on dissout le résidu sec dans la moindre quantité d'eau possible, et l'on épuise deux fois au chloroforme la solution aqueuse. Ce dissolvant laisse, après évaporation, l'iodométhylate bien cristallisé, ne laissant aucun résidu minéral après calcination. Rendement : 9^g. On le purifie en le dissolvant dans 25^{cm³} d'alcool méthylique; après addition de 125^{cm³} d'éther, on essore 6^g de cristaux parfaitement purs.

L'iodométhylate de diméthylamylamine normale



I

n'a pas été décrit jusqu'ici. Il se présente en belles aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, le chloroforme,

insolubles dans l'éther, et fusibles en tube capillaire à 225°, avec décomposition à 226°-227° (non corrigé).

Analyses. — I. Substance, 0^g,2088; Ag I, 0^g,1911. — II. Substance, 0^g,1895; Ag I, 0^g,1724.

	Trouvé.		Calculé pour C ⁸ H ²⁰ Nl.
	I.	II.	
I pour 100.....	49,47	49,17	49,41

Sels dérivés. — Le *chloraurate* se prépare en traitant l'iodure d'ammonium quaternaire en solution aqueuse par l'oxyde d'argent humide. Quand la réaction est terminée, on filtre, on acidule la solution alcaline ainsi obtenue par l'acide chlorhydrique, et on la verse sur une solution concentrée de chlorure d'or.

Le chloraurate qui se précipite est essoré, puis recristallisé dans l'eau bouillante. Il se présente alors sous la forme de lamelles cristallines, jaune d'or, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, facilement solubles dans l'alcool méthylique, et surtout l'acétone, fusibles à 139° sans décomposition.

Analyses. — Substance, 0^g,2794; Au, 0^g,1173.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ²⁰ N Cl) Au Cl ³ .
Au pour 100.....	41,94	42,00

Le *chloroplatinate*, préparé de même et purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, se présente en aiguilles prismatiques, jaune orangé, très peu solubles dans l'eau froide, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, plus solubles dans l'eau bouillante, fusibles en se décomposant à 249°,5 (tube capillaire, non corrigé).

Analyse. — Substance, 0^g,2714; Pt, 0^g,0795.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ²⁰ N Cl) ² Pt Cl ⁴ .
Pt pour 100.....	29,29	29,10

L'*iodozincate* a été préparé dans le but de le comparer au produit obtenu par l'action du zinc et de l'alcool bouillant sur le dérivé triiodé (¹). On ajoute 0^g,31 d'iodure de zinc en plaques anhydres à 0°, 50 d'iodométhylate dissous dans 5^{cm}³ d'alcool à 95° et l'on opère la dissolution au bain-marie. Après refroidissement, il se dépose des cristaux jaunâtres, non déliquescents, mêlés de quelques aiguilles d'iodométhylate de diméthylamylamine. Recristallisé dans l'alcool bouillant, le corps se présente sous la forme d'octaèdres jaunâtres identiques à l'iodozincate obtenu précédemment.

Analyse. — Substance, 0^g,1873;

$\text{NO}_3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ consommé (20^{cm}³ — 11^{cm}³, 1) = 8^{cm}³, 9.

	Trouvé.	Calculé pour 2 C ⁸ H ²⁰ NI + Zn I ² .
I pour 100.....	60,34	60,98

En résumé, l'*iodométhylate de diméthylamylamine normale*, obtenu par voie synthétique, se montre identique au produit obtenu dans l'action du zinc et de l'acide acétique sur l'iodure de l'iodométhyl diméthyl iodopentane-ammonium-1,4; les deux corps donnent des chloraurates de même composition, fusibles au même point 139°, et l'on ne constate aucun abaissement dans le point de fusion quand on mélange les deux chloraurates en quantités égales.

Toutefois, l'action du zinc et de l'acide acétique sur le dérivé triiodé ne conduit pas à l'iodométhylate de diméthyl-*n*-amylamine pur. En effet : 1° le produit de réduction fond mal entre 228° et 233°, tandis que l'iodométhylate synthétique fond exactement à 225°; 2° l'hydrate d'ammonium quaternaire correspondant, en solu-

(¹) Voir page 38.

tion sulfurique diluée et froide, *réduit énergiquement* le permanganate de potassium. Nous avons effectué soigneusement cet essai en employant des tubes et pipettes parfaitement propres, préalablement lavés avec le mélange chromique et rincés à l'eau récemment distillée; nous avons d'ailleurs fait un essai comparatif avec l'hydrate d'ammonium correspondant à l'iodométhylate synthétique qui, selon les prévisions, n'a décoloré aucunement le permanganate de potassium (une goutte d'une solution à 5 pour 1000).

Par suite, le produit de réduction du dérivé triiodé semble être un *mélange d'iodométhylate de diméthylamylamine* et *d'un ou plusieurs iodométhylates non saturés*. La connaissance des résultats obtenus dans la réduction des dérivés diiodés isomériques nous permettra d'expliquer plus clairement celle du dérivé triiodé.

CHAPITRE II.

RÉDUCTION DE L'IODURE D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYLPENTÈNE-AMMONIUM-1.4.

(IODURE DE MÉTHYLÈNE-DES-DIMÉTHYLPIPÉRIDINE).

Dans le même appareil déjà utilisé précédemment, on dissout 10^g d'iodure d'iodométhylpentène-ammonium-1.4 dans 200^{cm}³ d'eau, on ajoute 30^{cm}³ d'acide acétique, et l'on chauffe au bain d'huile à petite ébullition à reflux. Durant 12 heures, on verse, par petites pincées, 40^g de poudre de zinc. La liqueur chaude est alors filtrée, traitée par l'hydrogène sulfuré, filtrée à nouveau, et concentrée dans le vide jusqu'à 100^{cm}³ de volume. On neutralise alors *exactement* par la soude diluée, on filtre, on concentre à nouveau jusqu'à 50^{cm}³ de volume, et l'on verse 50^{cm}³ de lessive de soude à 33 pour 100. Un abondant précipité cristallin se dépose, on le dissout dans 75^{cm}³ de chloroforme employé en deux fois. Les liqueurs chloroformiques, décantées et filtrées, laissent après évaporation au bain-marie un résidu cristallin pesant 5^g. Recristallisé dans 5^{cm}³ d'alcool à 95°, le produit obtenu se présente en forme d'aiguilles cristallines, longues de plusieurs centimètres, très solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther, et fusibles en se décomposant à 224°-226° (non corrigé en tube capillaire).

Analyse. — Substance, 0^g,1277; Ag I, 0^g,1171.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ Nl.
I pour 100.....	49,56	49,80

Le *chloraurate* correspondant, préparé au moyen du chlorométhylate, n'a pu être recristallisé dans l'eau bouillante, même acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se réduit et s'altère facilement à l'air. Il est extrêmement soluble dans l'acétone, un peu moins dans l'alcool. Recristallisé dans l'alcool, il se présente en forme de belles paillettes jaunes, nacrées, fusibles à 108° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,3989; Au, 0^g,1677.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁸ NCl)AuCl ₂
Au pour 100.....	42,04	42,06

Ainsi, ce dernier chloraurate est nettement différent du chloraurate de chlorométhylate de diméthyl-*n*-amylamine; en effet il fond à 108° au lieu de 139° et se réduit facilement. Il s'ensuit donc que le produit de réduction de l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.4 n'est pas identique à celui obtenu avec le dérivé triiodé. Son hydrate d'ammonium quaternaire *réduisant fortement le permanganate de potassium* en solution sulfurique diluée et froide, on doit supposer que l'action du zinc et de l'acide acétique se borne à réduire CH²I en CH³, sans affecter la double liaison, en donnant naissance à l'iodure de triméthylpentène-ammonium-1.4, c'est-à-dire l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine



Toutefois, le produit obtenu dans cette réduction *ne fixe pas le brome* en milieu chloroformique, tout au moins à froid, et cet essai paraît contradictoire avec la réduction du permanganate de potassium.

Mais on connaît de nombreux corps possédant une ou plusieurs doubles liaisons et qui ne fixent pas le brome : tels sont le tétraphényléthylène, les tétraphénylbuta-et-

hexadiène, etc. Par contre, la propriété de réduire le permanganate de potassium en solution sulfurique froide semble être une propriété beaucoup plus générale des bases non saturées (1).

Pour vérifier l'hypothèse de la formation d'iodométhylate de des-diméthylpipéridine dans la réduction du dérivé diiodé-1.4, nous avons préparé et étudié ce composé et son chloraurate.

De l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine.

Ce composé fut déjà obtenu par Hofmann (2) en faisant agir l'iodure de méthyle sur la diméthylpipéridine. On fait tomber, goutte à goutte, 30^g d'iodure de méthyle en solution dans l'alcool méthylique sur 20^g de base, également en solution méthylique. On évapore une partie de l'alcool au bain-marie; après refroidissement, on essore 27^g de cristaux. L'iodométhylate, recristallisé dans l'alcool est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Hofmann a indiqué que ce composé fondait à une température modérée, approximativement au-dessus de 200°. Nous en avons pris exactement le point de fusion : le produit fond en se décomposant à 227°-229° (non corrigé, en tube capillaire), à 230° au bloc Maquenne.

Analyse. — Substance, 0^g, 1467;

$$\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10} \text{ consommé } (10^{\text{cm}^3} - 4^{\text{cm}^3}, 3) = 5^{\text{cm}^3}, 7.$$

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ Ni.
I pour 100.....	49,34	49,80

(1) Cependant, M. Georges Tanret a signalé récemment que la méthyl-3-pyrrolidine, bien que saturée, réduit le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide (*Thèse de doctorat* *ès sc. nat.*, Paris, 1917, p. 32).

(2) HOFMANN, *D. ch. G.*, t. XIV, 1881, p. 663.

L'iodométhylate de des-diméthylpipéridine présente les propriétés intéressantes suivantes :

1° Son *hydrate d'ammonium quaternaire* RÉDUIT le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide;

2° Il ne fixe pas le brome en solution chloroformique, à froid;

3° Il ne fixe pas l'acide iodhydrique, tout au moins dans les mêmes conditions d'expérience employées avec l'iodure d'iodométhylpentène-ammonium-1.4.

10^g d'iodométhylate de des-diméthylpipéridine ont été dissous dans 16^{cm}³ d'acide iodhydrique à 57 pour 100. Le mélange a été porté à l'ébullition durant 2 heures, puis neutralisé par la soude. Il s'est déposé alors une huile qui le lendemain a cristallisé. Les cristaux, essorés et recristallisés dans l'alcool, possédaient la même teneur en iode que le produit initial.

Le *chloraurate* correspondant est facilement réductible et altérable à l'air. Il est très soluble dans l'alcool et surtout l'acétone. Recristallisé dans l'alcool-acétone, il se présente en formes d'aiguilles jaunes se groupant en paillettes nacrées, *fusibles* à 106°-107° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,5001; Au, 0^g,2105.

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁸ N Cl) Au Cl ³ .
Au pour 100.....	42,09	42,06

Ainsi le *chloraurate du chlorure de triméthylpentène-ammonium-1.4* se montre *identique au chloraurate* préparé à partir du produit de l'action du zinc et de l'acide acétique sur l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine. Tous deux sont réductibles, altérables et fusibles au même point 106°-108. L'iodométhylate syn-

thétique présente les mêmes caractères chimiques que l'iodure de réduction. Cependant les deux produits ne fondent pas exactement au même point et le mélange des deux fond mal entre 224° et 230°.

Aussi, est-il à présumer que la réduction de l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine aboutit également à un *mélange* complexe d'*iodométhylates non saturés*, parmi lesquels nous avons caractérisé l'*iodométhylate de des-diméthylpipéridine* sous forme de *chloraurate pur*.

CHAPITRE III.

RÉDUCTION DE L'IODURE D'IODOMÉTHYLDIMÉTHYLPENTÈNE-AMMONIUM-1.3.

Pour effectuer cette opération, nous avons traité le dérivé triiodé par l'oxyde d'argent et neutralisé la solution basique ainsi obtenue par l'acide iodhydrique. La liqueur neutre contient l'iodure d'iodométhyldiméthylpentène-ammonium-1.3 isomère du produit d'addition de l'iodure de méthylène à la des-diméthylpipéridine, comme nous l'avons montré antérieurement ⁽¹⁾. Cette solution fut ensuite soumise directement à l'action du zinc et de l'acide acétique.

12^g de triiodé, dissous dans 500^{cm}³ d'eau chaude, ont été mis en contact durant 24 heures avec de l'oxyde d'argent, humide et bien lavé, préparé à partir de 12^g d'azotate d'argent et 12^{cm}³ de lessive de soude à 33 pour 100. Après filtration, la liqueur a été *neutralisée exactement* par l'acide iodhydrique hydraté, bouillant à 127° incolore et dilué au cinquième, puis, concentrée dans le vide et traitée par le zinc et l'acide acétique dans les conditions d'expérience déjà décrites. Finalement, après précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré, concentration de la liqueur, addition de lessive de soude, et épuisement au chloroforme, nous avons obtenu un résidu cristallin peu coloré, pesant 3^g, 50, très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'éther. Après recristallisation dans l'acétone, nous avons recueilli de

(¹) Page 34.

petites aiguilles incolores, fondant très mal entre 189° et 210°.

Analyse. — Substance, 0^g,1990;

$$\text{No}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10} (20^{\text{cm}^3} - 12^{\text{cm}^3}, 4) = 7^{\text{cm}^3}, 6$$

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁸ Nl.
I pour 100.....	48,50	49,80

La teneur en iode trouvée trop faible tenait à la présence de traces de zinc que nous avons caractérisé dans le léger résidu de calcination.

Cet iodure ne fixe pas le brome à froid et son hydrate d'ammonium quaternaire décolore fortement le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide.

Le *chloraurate* correspondant est facilement réductible, extrêmement soluble dans l'acétone, un peu moins dans l'alcool à 95°. En réalité, le *chloraurate* directement précipité est un *mélange de plusieurs chloraures*. Nous avons pu, en effet, en isoler par cristallisation fractionnée deux corps purs, ayant même composition, mais possédant des points de fusion très différents.

a. Le chloraurate précipité, essoré et lavé à l'eau, fut dissous au bain-marie dans 10^{cm}³ d'alcool à 95° rendu acide par une goutte d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, il s'est déposé de magnifiques paillettes jaunes d'or nacrées que nous avons essorées, lavées avec quelques gouttes d'alcool, et séchées dans le vide sulfurique.

Ce *chloraurate* est fusible à 116° en se décomposant.

Analyse. — Substance, 0^g,2711; Au, 0^g,1138

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁸ H ¹⁸ N Cl) Au Cl ³ .
Au pour 100.....	41,97	42,06

b. La solution alcoolique mère devant renfermer le chloraurate plus soluble fut évaporée à sec dans le vide sulfurique et le résidu fut recristallisé dans 5^{cm}³ d'alcool à 95° au bain-marie. Après refroidissement, on a obtenu un *chloraurate différent du premier* sous forme de paillettes cristallines, *fusibles* à 89°-91°, sans décomposition.

Analyse. — Substance, 0^g,0940; Au, 0^g,0393

	Trouvé.	Calculé pour (C ³ H ¹⁸ NCl)AuCl ³ .
Au pour 100	41,80	42,06

Ces résultats montrent nettement que la réduction de l'iodure d'iodométhyl diméthylpentène-ammonium-1.3 aboutit également à un mélange complexe d'iodométhylates. En raison de la teneur en iode trop faible du produit obtenu dans cette réduction et de la décoloration du permanganate de potassium par l'hydrate d'ammonium quaternaire, ce mélange pourrait contenir :

1° Le *produit initial non réduit* dont la moitié de l'iode est seule précipitée par l'azotate d'argent à froid;

2° Le produit normal de réduction, l'*iodure de triméthylpentène-ammonium-1.3*,



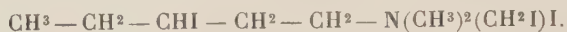
3° L'*iodométhylate de diméthylamylamine*;

4° Enfin l'*isomère non saturé avec double liaison en 2.3*,

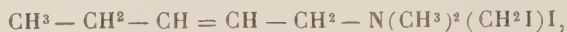


Ce dernier pourrait s'être formé de la manière suivante. Quand le zinc a enlevé 1 atome d'iode, il y a dans le mélange de l'iodure de zinc, lequel, en présence d'acide acétique, donne lieu à un équilibre avec formation d'acide iodhydrique. Celui-ci agissant à l'état naissant se fixerait

transitoirement sur la double liaison du dérivé diodé, non encore transformé, pour donner le composé



Celui-ci, en perdant HI, conduirait au dérivé diodé non saturé



en même temps qu'au produit initial



Puis, l'action réductrice du zinc et de l'acide acétique se poursuivant, transformerait ultérieurement le radical CH^2I en CH^3 dans chacun de ces deux composés.

Or, si les deux chloraurates fondant à 116° et à $89^\circ-91^\circ$ sont bien purs, ils ne peuvent correspondre qu'à deux des quatre composés cités plus haut. Mais il faut écarter :

1° *L'iodométhylate de diméthylamylamine* dont le chloraurate fond à 139° ;

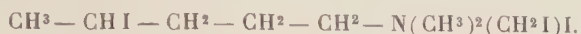
2° *Le dérivé diodé non réduit* dont le chloraurate abaisserait de beaucoup la teneur en or des sels doubles isolés.

Par suite, les deux chloraurates isolés, qui ont même composition, correspondraient aux deux iodures d'ammonium non saturés suivants :

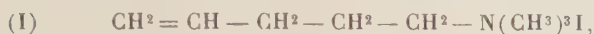


En appliquant le même raisonnement pour l'*iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine* et pour le *dérivé triiodé*, on peut expliquer que la réduction de ces deux composés, par le zinc et l'acide acétique, donne un mélange contenant un ou plusieurs iodométhylates non saturés. En effet, dans le cas de l'iodure de méthylène-des-dimé-

thylpipéridine, après l'action première du zinc, l'acide iodhydrique naissant se fixerait sur la double liaison pour donner le dérivé triiodé



Celui-ci, par action ultérieure du zinc et de l'acide acétique, conduirait aux deux iodures non saturés



c'est-à-dire l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine, et l'isomère



Enfin dans la réduction du dérivé triiodé, à côté de la réaction principale qui donne l'iodométhylate saturé, il se formerait par perte d'acide iodhydrique le dérivé diiodé non saturé



qui à son tour donnerait l'iodométhylate non saturé (II).

En résumé, dans l'action du zinc et de l'acide acétique sur les iodures d'iodométhyl diméthyl—pentène-ammonium-1.4 et 1.3, et —iodopentane-ammonium-1.4, la réaction primordiale est la transformation du groupe CH^2I en CH^3 . Cette réduction ne conduit pas à des corps purs, mais à des mélanges d'iodures d'ammoniums quaternaires fondant mal, et dont les sulfates correspondants décolorent tous le permanganate de potassium en solution sulfurique diluée et froide.

Dans le cas des deux dérivés diiodés, la double liaison est conservée, mais la réduction s'accompagne partiellement de la migration de la fonction éthylénique,

Dans le cas du dérivé triiodé, on réussit à fixer de l'hydrogène sur la double liaison et l'on obtient principale-

ment de l'iodométhylaté de diméthylamylamine mélangé cependant d'un ou plusieurs iodométhylates non saturés.

Ces faits permettent également de faire deux remarques importantes :

1° La *double liaison* de la des-diméthylpipéridine est *remarquablement stable*. En effet, elle résiste à l'action du zinc et de l'acide acétique sur les deux dérivés diiodés, à l'action de l'acide sulfurique étendu même à 100°, comme nous l'avons montré dans la première Partie de ce travail (1); l'iodométhylate de la base ne fixe, ni le brome à froid, ni l'acide iodhydrique à 127° (2). Par contre, l'introduction dans la molécule du radical CH^2I au moyen de l'iodure de méthylène rend cette double liaison *très mobile*, ce qui permet la formation de plusieurs dérivés isomériques.

2° Le radical CH^2I est très facilement *réductible* en se *transformant* en CH^3 . Ce caractère ne dépend pas de la structure de la molécule dans laquelle il est engagé, mais lui appartient en propre. Ce fait est confirmé par l'étude sommaire que nous avons faite de la combinaison de l'iodure de méthylène avec l'amine tertiaire la plus simple, la triméthylamine.

Action du zinc et de l'acide acétique sur l'iodure de méthylène-triméthylamine.

L'iodure de méthylène se combine molécule à molécule avec de la triméthylamine en donnant un corps bien cristallisé, l'iodure d'iodométhyltriméthylammonium



(1) Page 21.

(2) Page 51.

Ce composé, déjà obtenu par Hofmann (1), a été étudié par Litterscheid (2) en vue de la préparation de la formocholine. Cet auteur a observé que dans l'action de l'iodure de méthylène sur la triméthylamine, la nature des produits obtenus dépend essentiellement des conditions d'expérience. A froid, les deux substances, laissées en contact durant 24 heures en solution dans l'alcool absolu, se combinent en proportions équimoléculaires en donnant l'*iodure d'iodométhyltriméthylammonium*, peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, plus soluble à chaud, fusible à 228°-229°. L'azotate d'argent en élimine un seul atome d'iode. Mais si l'on chauffe au bain-marie en vase scellé l'iodure de méthylène avec la triméthylamine en solution alcoolique, il se forme d'abord l'iodure d'iodométhyltriméthylammonium, qui, après 4 heures de chauffage, est totalement transformé en *iodure de tétraméthylammonium* avec formation d'aldéhyde formique.

En opérant à froid en milieu benzénique sec, nous avons obtenu le même composé que celui décrit par Litterscheid, fusible à 228°-229°.

10^g d'iodure d'iodométhyltriméthylammonium furent soumis à l'action du zinc (10^g) et de l'acide acétique (30^{cm³}) dans les conditions déjà décrites.

Le produit de réduction, étant insoluble dans le chloroforme, on a essoré sur amiante le précipité obtenu (4^g, 60) en versant la soude concentrée sur la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré. Recristallisé dans l'alcool méthylique, le corps obtenu se présentait en forme de petits cristaux blancs, se décomposant par la chaleur sans fondre.

(1) HOFMANN, *Jarhbericht*, t. XII, 1859, p. 376; *Chem. Centralbt.*, 1860, p. 170.

(2) LITTERSCHEID, *Lieb. Annal.*, t. 337, 1904, p. 67.

Analyse. — Substance, 0^g,1829; $\text{NO}^3 \text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ consommé
(20^{cm} — 10^{cm}, 9) = 9^{cm}, 1.

	Trouvé.	Calculé. pour (CH ³) ⁴ Nl.
I pour 100.....	63,18	63,18

Nous avons ensuite préparé le *chloraurate* du chlorure correspondant : ce sel double, très peu soluble dans l'eau, se réduit partiellement par l'eau bouillante. Nous l'avons purifié aisément par cristallisation dans le mélange (acétone + eau légèrement acidulée) au bain-marie. Après refroidissement, nous avons essoré de belles aiguilles cristallines, se décomposant par la chaleur sans fondre.

Analyse. — Substance, 0^g,3118; Au, 0^g,1488.

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³) ⁴ NCl, AuCl ³ .
Au pour 100.....	47,72	47,70

Ainsi, l'iodure de méthylène-triméthylamine soumis à l'action du zinc et de l'acide acétique donne facilement, par réduction du radical CH^2I en CH^3 , l'iodure de tétraméthylammonium à l'état de pureté. Les rendements ont été de 76 pour 100.

CONCLUSIONS.

Les principaux résultats exposés dans ce travail peuvent être brièvement résumés de la manière suivante :

1° Nous avons tenté d'appliquer à la des-diméthylpipéridine les méthodes de cyclisation qui s'étaient montrées efficaces dans le cas de la des- α -méthylspartéine. Nous avons constaté que vis-à-vis des acides sulfurique, iodhydrique et hypochloreux, la première de ces bases ne montre aucune tendance à la cyclisation, alors que vis-à-vis des halogènes, les deux bases manifestent une aptitude égale à se cycliser, d'après les observations de Wills-tøtter et A. Valeur ;

2° Nous avons préparé à l'état pur la combinaison de l'iodure de méthylène avec la des-diméthylpipéridine, déjà obtenue par Ladenburg, et établi la structure de ce composé ;

3° Cette démonstration repose sur le fait que l'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine fixe l'acide iodhydrique sur la double liaison, pour donner un composé saturé renfermant 3 atomes d'iode. Celui-ci par l'action de l'oxyde d'argent donne un nouveau dérivé diiodé, isomère du premier, que nous avons établi être l'iodure d'iodométhyl-diméthylpentène-ammonium-1.3 ;

4° En soumettant à l'action du zinc et de l'acide acétique les iodures d'iodométhyl-diméthyl—pentène-ammoniums-1.4 et 1.3, et d'iodométhyl-diméthyl—iodopentane-ammonium-1.4, nous avons transformé dans chacun de ces composés le groupe CH^2I en CH^3 .

Dans le cas des deux *dérivés diiodés*, la *double liaison est conservée*, mais avec migration partielle, de sorte que la réaction conduit à des mélanges d'iodures d'ammoniums quaternaires non saturés où prédomine le produit normal attendu. L'iodure de méthylène-des-diméthylpipéridine donne ainsi principalement l'iodométhylate de des-diméthylpipéridine. Dans le cas du *produit triiodé* la réduction est plus complète : il y a *remplacement* par l'hydrogène de la totalité de l'iode lié à des atomes de carbone, et l'on obtient principalement l'*iodométhylate de diméthyl-n-amylamine* que nous avons identifié avec le produit préparé par nous synthétiquement à l'aide de l'amylamine normale ;

5° Nous avons, à cet effet, obtenu à l'état de pureté l'*iodométhylate de diméthylamylamine normale* non préparé jusqu'ici, fusible à 225°, et préparé à l'état de pureté quelques-uns des sels correspondants en vue de la caractérisation de ce composé ;

6° Nous avons soumis à la réduction le produit d'addition de l'iodure de méthylène à la triméthylamine, soit $(\text{CH}^3)^3\text{N}(\text{CH}^2\text{I})\text{I}$, et obtenu avec la plus grande facilité l'iodure de tétraméthylammonium. L'aptitude à la réduction de CH^2I fixé à l'azote en CH^3 paraît donc générale.

Vu, bon à imprimer :

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
A. BÉHAL.

Vu :

LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. POINCARÉ.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

58422 Quai des Grands-Augustins, 55.
